

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-134920

(43)Date of publication of application : 18.05.2001

(51)Int.Cl.

G11B 5/702
C09D129/00

(21)Application number : 11-314288

(71)Applicant : SONY CORP

(22)Date of filing : 04.11.1999

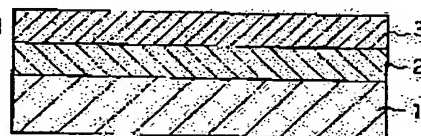
(72)Inventor : OMURA TARO

(54) MAGNETIC RECORDING MEDIUM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a magnetic recording medium having excellent electromagnetic conversion characteristics optimum for high density recording and durability.

SOLUTION: Relating to the magnetic recording medium having a non-magnetic substrate 1 and a magnetic layer 3 formed by applying a magnetic paint consisting of at least magnetic powder and a bonding agent which are dispersed in a solvent, the bonding agent contains a polyvinyl acetal resin having $\geq 80^{\circ}\text{C}$ glass transition temperature.



1 : 非磁性支持体

2 : 非磁性層

3 : 磁性層

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-134920
(P2001-134920A)

(43) 公開日 平成13年5月18日 (2001.5.18)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)
G 1 1 B 5/702		G 1 1 B 5/702	4 J 0 3 8
C 0 9 D 129/00		C 0 9 D 129/00	5 D 0 0 6

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平11-314288

(22) 出願日 平成11年11月4日 (1999. 11. 4)

(71) 出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72) 発明者 大村 太郎

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

(74) 代理人 100067736

弁理士 小池 晃 (外2名)

Fターム(参考) 4J038 CED61 HA216 KA20 MA13

NA22 PB11

5D006 BA06 BA08 BA11 BA19 FA02

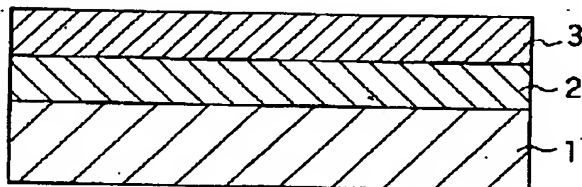
FA09

(54) 【発明の名称】 磁気記録媒体

(57) 【要約】

【課題】 高密度記録に最適な電磁変換特性に優れ、耐久性を備える。

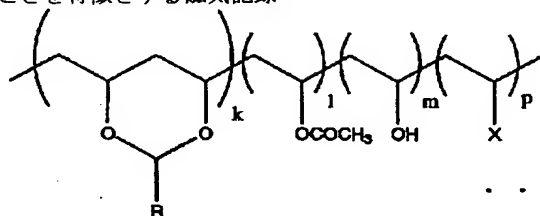
【解決手段】 非磁性支持体1と、少なくとも磁性粉末及び結合剤を溶剤中に分散してなる磁性塗料を塗布して形成される磁性層3とを有する磁気記録媒体において、結合剤は、ガラス転移温度が80℃以上のポリビニルアセタール樹脂を含有する。



1 : 非磁性支持体
2 : 非磁性層
3 : 磁性層

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 非磁性支持体と、少なくとも磁性粉末及び結合剤を溶剤中に分散してなる磁性塗料を塗布して形成される磁性層とを有する磁気記録媒体において、上記結合剤は、ガラス転移温度が 80℃以上のポリビニルアセタール樹脂を含有することを特徴とする磁気記録



媒体。で表されることを特徴とする請求項 1 記載の磁気記録媒体。

【請求項 4】 上記ポリビニルアセタール樹脂は、水酸基の一部を、上記水酸基と反応しうる官能基を有する芳香族化合物で変性したことを特徴とする請求項 3 記載の磁気記録媒体。

【請求項 5】 上記磁性粉末の平均長軸長が 0.13 μm 以下であることを特徴とする請求項 1 記載の磁気記録媒体。

【請求項 6】 上記磁性粉末は、平均粒径が 0.1 μm 以下であり、且つ板状比が 2 以上である六方晶系フェライト粉末であることを特徴とする請求項 1 記載の磁気記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、オーディオテープ、ビデオテープ、磁気ディスク等の磁気記録媒体に関し、特に、磁性塗料を塗布してなる磁性層を備える磁気記録媒体に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、磁気記録媒体の分野において、短波長信号を用いることで高密度記録化が進行している。磁性塗料を塗布してなる磁性層を備える塗布型の磁気記録媒体において高密度記録化を実現するためには、短波長信号に対する電磁変換特性の改善が要求されている。

【0003】 塗布型の磁気記録媒体において、高密度記録領域での電磁変換特性を改善する手法としては、磁性層の薄膜化が挙げられる。磁性層を薄膜化することで、短波長信号を用いた場合に生じる記録時の自己減磁損失や再生時の厚み損失を減少させることができる。その結果、磁気記録媒体としては、電磁変換特性が効果的に改善されたものとなる。

【0004】 しかし、高密度記録化のために短波長信号を用いると、磁気記録媒体の出力は低下しやすい。そこで、短波長信号に対する出力特性を向上させるために検討されているのが、磁性層単位体積あたりの磁性粉末の平均粒子数の増加である。例えば平均長軸長が 0.13

媒体。

【請求項 2】 上記磁性層の厚みが 0.5 μm 以下であることを特徴とする請求項 1 記載の磁気記録媒体。

【請求項 3】 上記ポリビニルアセタール樹脂は、

【化 1】

μm 以下であるような微粒子の磁性粉末を使用することによって、上述した磁性層単位体積あたりの磁性粉末の平均粒子数を増加させることができる。これにより、記録減磁を減少させることができ、結果として C/N を向上させることができる。

【0005】 また、塗布型の磁気記録媒体では、高密度記録に適した磁性粉末として、結晶配向性を示す六方晶系フェライト粉末、例えばバリウムフェライト (BaFe₁₂O₁₉) 等が使用されつつある。六方晶系フェライト粉末は、酸化容易軸である C 軸の配向が容易であるので、高密度記録化を実現する垂直記録方式や、面内記録方式のどちらにも使用可能な磁性粉末として注目されている。

【0006】

【発明が解決使用とする課題】 しかしながら、塗布型の磁気記録媒体では、磁性層の厚さを例えば 0.5 μm 以下に薄膜化すると、磁気ヘッドと磁気記録媒体との間に生じる接触圧に対して磁性層が耐えられないことがある。この場合、磁性層が削れてしまい、粉落ちが生じてしまう。その結果、磁性層を薄膜化した磁気記録媒体では、記録再生時にドロップアウト等の問題が多発する可能性がある。

【0007】 また、磁性層を薄膜化すると、磁性層が塑性変形を起こす虞がある。磁性層の塑性変形は、磁性層表面の平坦性を悪くする原因となる。すなわち、磁性層に塑性変形が生じてしまうと、磁性層の表面にうねりが生じてしまう。磁性層表面にうねりが生じて均一な厚みでない場合には、上述したドロップアウト等の問題が更に顕著になるので、磁性層の塑性変形を抑えるために磁性層の強度を上げる必要がある。

【0008】 そこで、磁性層の強度を上げるために、ガラス転移温度が約 80℃以上である樹脂を磁性塗料の結合剤に使用することが考えられる。例えばニトロセルロースは、ガラス転移温度が 80℃以上である樹脂の一つに挙げられる。

【0009】 ところが、従来のガラス転移温度が 80℃以上である樹脂を結合剤として含有する磁性塗料は、分

散性が悪いので、平均長軸長が $0.13\mu\text{m}$ 以下であるような微粒子の磁性粉末を磁性塗料中に十分に分散させることができない。

【0010】特に、上述したバリウムフェライトは、平均粒径が小さいとともに板状比が大きい粉末であることが求められるため、磁性塗料中に十分に分散させることが困難である。ここで、平均粒径とは、六方晶系フェライト粉末において結晶のC軸面の平均長径のことである。また、板状比とは、平均長径とC軸方向への厚みとの比のことである。

【0011】このため、塗布型の磁気記録媒体では、磁性層に結合剤としてガラス転移温度が約 80°C 以上である樹脂を含有させた場合、短波長信号を用いて高密度記録化を実現するために必要な電磁変換特性が得られなかった。

【0012】本発明は、このような従来の実情に基づいて提案されたものであり、強度が高く、且つ微粒子の磁性粉末が高度に分散した磁性層を形成することにより、耐久性に優れ、且つ高密度記録に最適な電磁変換特性に優れた磁気記録媒体を提供することを目的とする。

【0013】

【課題を解決するための手段】上述の目的を達成した本発明に係る磁気記録媒体は、非磁性支持体と、少なくとも磁性粉末及び結合剤を溶剤中に分散してなる磁性塗料を塗布して形成される磁性層とを有する磁気記録媒体において、結合剤は、ガラス転移温度が 80°C 以上のポリビニルアセタール樹脂を含有することを特徴とする。

【0014】以上のように構成された本発明に係る磁気記録媒体では、磁性層が、結合剤としてガラス転移温度が 80°C 以上のポリビニルアセタール樹脂を含有する。これにより、磁性層は、強度が高く且つ微粒子の磁性粉末が高度に分散したものとなる。

【0015】

【発明の実施の形態】以下、本発明に係る磁気記録媒体の実施の形態について、図面を参照しながら詳細に説明する。

【0016】本発明を適用した磁気記録媒体は、図1に示すように、非磁性支持体1と、この非磁性支持体1上に形成された非磁性層2と、この非磁性層2上に形成された磁性層3とからなる。

【0017】非磁性支持体1としては、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリエチレンナフタレートフィルム及びアラミドフィルム等が何れも使用可能である。また、非磁性支持体1の形状は特に限定されるものではなく、テープ状、ディスク状又はカード状等のいずれの形状であっても良い。

【0018】非磁性層2は、少なくとも非磁性粉末と結合剤とからなる非磁性塗料を塗布することにより形成される。非磁性粉末としては、従来より使用されている公知の非磁性粉末、例えば $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を用いることがで

きる。また、非磁性層2に含有される結合剤としては、従来より使用されている公知の結合剤、例えば塩化ビニル系樹脂を用いることができる。磁性層3は、少なくとも磁性粉末及び結合剤を溶剤中に分散してなる磁性塗料を塗布して形成される。

【0019】磁性粉末としては、従来より公知のものが何れも使用可能であり、酸化物磁性粉末及び金属磁性粉末のどちらも使用可能である。

【0020】酸化物磁性粉末としては、例えば、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、Co含有 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 Fe_3O_4 、Co含有 $\gamma\text{-Fe}_3\text{O}_4$ 、Co被着 $\text{-Fe}_3\text{O}_4$ 、 CrO_2 等が挙げられる。金属磁性粉末としては、例えば、Fe、Co、Ni、Fe-Co、Fe-Ni、Fe-Co-Ni、Co-Ni、Fe-Co-B、Fe-Co-Cr-B、Mn-Bi、Mn-Al、Fe-Co-V等が挙げられる。更に、金属磁性粉末における種々の特性を改善する目的で、Al、Si、Ti、Cr、Mn、Cu、Zn等の金属成分が添加された金属磁性粉末も使用可能である。

【0021】磁性粉末の平均長軸長は $0.13\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。また、 $0.10\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $0.08\mu\text{m}$ 以下であることが特に好ましい。磁性粉末の平均長軸長が $0.13\mu\text{m}$ より長い場合には、短波長信号に対して出力を上げることが困難である。従って、磁性粉末の平均長軸長を $0.13\mu\text{m}$ 以下とすることで、短波長信号に対する記録特性を改善することが可能となる。

【0022】また、磁性粉末としては、平均粒径が $0.1\mu\text{m}$ 以下であり、且つ板状比が2以上である六方晶系フェライト粉末を用いることが好ましい。更に、平均粒径としては $0.05\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $0.03\mu\text{m}$ 以下であることが特に好ましい。六方晶系フェライトとしては、従来から知られている様々な金属イオンを有するものを適宜選択して使用することが可能であり、具体的にはバリウムフェライト粉末等が挙げられる。

【0023】平均粒径が $0.1\mu\text{m}$ 以下であり、且つ板状比が2以上である六方晶系フェライト粉末は磁気特性に優れたものであるので、これを含有する磁性層3としては、良好な電磁変換特性を実現するものとなる。

【0024】磁性層3に含有される結合剤としては、ガラス転移温度が 80°C 以上のポリビニルアセタール樹脂を用いる。ここで、ガラス転移温度とは、熱分析のJIS規格(JISK7121)、又は熱分析のISO規格(ISO11357-1/2)に規定されるものである。また、ガラス転移温度が 100°C 以上のポリビニルアセタール樹脂であることがより効果的であり、ガラス転移温度が 110°C 以上のポリビニルアセタール樹脂であることが最も効果的である。磁性層3は、ガラス転移温度が 80°C 以上のポリビニルアセタール樹脂を結合剤として含有することで、強度の高いものとなる。

【0025】ポリビニルアセタール樹脂としては、構造式(1)に示されるポリビニルアセタール樹脂を用いる。ポリビニルアセタール樹脂とは、ポリ酢酸ビニルを鹼化して得られるポリビニルアルコールとアルデヒドとを反応させてなる樹脂の総称であり、ポリビニルアルコールは分子内環化されてアセタール基が形成される。アルデヒドとしては、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド及びブチルアルデヒド等の各種アルデヒドが使用可能である。

【0026】また、原料としてスルホン酸塩基を有するビニルモノマーを必要量だけ共重合させた極性基含有ポリ酢酸ビニルを用いた場合、極性基を含有するポリビニルアセタール樹脂が合成される。スルホン酸塩基を有するビニルモノマーの共重合量を制御することにより、極性基のユニット数が調整される。

【0027】さらに、ポリ酢酸ビニルの鹼化反応の度合いを制御することにより、酢酸ビニルのユニット数が調整される。また、ポリ酢酸ビニルを鹼化して得られたポリビニルアルコールのアセタール化反応の結果、アセタール化度(アセタール化された水酸基の割合)を制御することにより、アセタール基及び水酸基のユニット数が調整される。

【0028】構造式(1)に示されるポリビニルアセタール樹脂としては、重合度が100~1000であり、式中kで表されるアセタールユニット、式中lで表される酢酸ビニルユニット、式中mで表されるビニルアルコールユニット及び式中pで表される極性基ユニットのモル組成率が、 $k + l + m + p = 100$ 、 $55 \leq k \leq 90$ 、 $1 \leq l \leq 20$ 、 $5 \leq m \leq 30$ 、 $0 \leq p \leq 3$ の割合にあるものが好ましい。

【0029】kが55未満の場合、ガラス転移温度が80℃以上である樹脂の合成は困難であり、樹脂の硬さが不十分なものとなるので、磁性層3の耐久性を十分に確保できない虞がある。一方、kが90を越えるものは合成が困難である。

【0030】lは、磁性層3中に併用する他の樹脂との相溶性や耐久性に影響を与えるものであり、それらの特性を良好に維持するには、 $1 \leq l \leq 20$ の範囲とすることが好ましい。

【0031】mは、磁性層3中に併用する他の樹脂との相溶性、硬化剤としてのイソシアネートとの反応性の点から、 $5 \leq m \leq 30$ の範囲とすることが好ましい。

【0032】pは、磁性粉末等の分散性に大きく影響している。特に、微粒子化された磁性粉末は分散性が悪いので、結合剤として極性基を有する樹脂を用いることで、磁性塗料中における磁性粉末の分散性を向上させることが可能となり、結果として磁性塗料の分散性を良好にすることができる。pが3を越える場合、ポリビニルアセタール樹脂の溶剤溶解性が不良となり、実用性に欠けたものとなる虞がある。

【0033】極性基Xは、 $-\text{OSO}_3\text{Na}$ 、 $-\text{SO}_3\text{Na}$ 、 $-\text{SO}_3\text{K}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{OPO}(\text{OH})_2$ 、 $-\text{PO}(\text{OH})_2$ 、 $-\text{NR}_2$ 、 $-\text{NR}_3\text{Cl}$ 、 $-\text{NR}_3\text{Br}$ 、 $-\text{NR}_3\text{I}$ 等が挙げられる。

【0034】アルキル基Rは、 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ ($n=0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$)で表される有機化合物である。 $n=0$ の場合、Rは水素Hとなる。

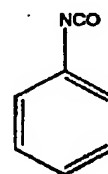
【0035】また、ポリビニルアルコール樹脂のガラス転移温度は、アルキル基Rの変更、アセタール化度(アセタールユニットの数)の制御、ビニルアルコールユニットの水酸基の一部を、芳香族化合物、例えばフェニルイソシアネートで変性する等の方法で、調整することが可能である。

【0036】具体的には、アルキル基Rのnが小さい程、ガラス転移温度は高いものとなる。また、アセタール化度が高い程、即ちアセタールユニットが多い程、ガラス転移温度は高いものとなる。さらに、ビニルアルコールユニットの水酸基の一部を、水酸基と反応しうる官能基を有する芳香族化合物で変性する程、ガラス転移温度は高いものとなる。

【0037】ビニルアルコールユニットの水酸基の一部を芳香族化合物で変性したポリビニルアセタール樹脂として、具体的には、構造式(1)に示されるポリビニルアセタール樹脂のビニルアルコールユニットの水酸基の一部を、例えば化2に示されるフェニルイソシアネートで変性し、化3に示される構造を有するポリビニルアセタール樹脂を磁性層に含有される結合剤として用いることが好ましい。このようなポリビニルアセタール樹脂はガラス転移温度がより高いものとなるので、磁性層3としては、より強度が高いものとなる。

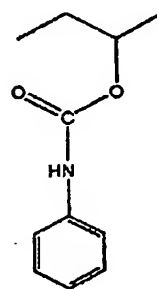
【0038】

【化2】



【0039】

【化3】

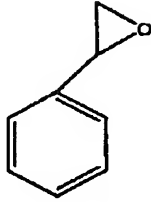


【0040】また、化4に示される芳香族化合物等によ

り、ビニルアルコールユニットの水酸基の一部を変性させることも可能である。

【0041】

【化4】



【0042】ポリビニルアセタール樹脂の磁性塗料への混合量は、磁性粉末100重量部に対して1～30重量部であることが好ましく、2～25重量部であることがより好ましく、5～20重量部であることが最も好ましい。

【0043】磁性塗料に含有させる結合剤としては、このポリビニルアセタール樹脂を一種類単独で用いても良く、二種類以上組み合わせて用いても良い。また、このポリビニルアセタール樹脂と公知のその他の結合剤とを、組み合わせて用いても良い。

【0044】組み合わせて使用可能な結合剤としては、ポリウレタン樹脂、塩化ビニル系共重合体等が挙げられる。具体的には、重量平均分子量が5000～20000である塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル-塩化ビニリデン共重合体、塩化ビニル-アクリロニトリル共重合体、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、セルロース樹脂（ニトロセルロース等）、スチレン-ブタジエン共重合体、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、フェノキシ樹脂、シリコン樹脂、アクリル系樹脂、尿素ホルムアミド樹脂及び各種の合成ゴム系樹脂等が挙げられる。

【0045】磁性塗料には、分散剤を含有させることが可能である。分散剤としては、カプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸及びオレイン酸等の炭素数12～18の脂肪酸や、これらのアルカリ金属の塩又はアルカリ土類金属の塩或いはこれらのアミドや、カルボキシ基及びスルホン酸基を有するアゾ系化合物等を挙げることができる。これらの分散剤は、磁性粉末に対して0.5～5重量%の範囲で用いることが好ましい。

【0046】磁性塗料には、研磨剤を含有させることが可能である。研磨剤としては、 α -アルミナ、溶融アルミナ、酸化クロム、酸化チタン、 α -酸化鉄、酸化珪素、窒化珪素、炭化タングステン、炭化モリブデン、炭化ホウ素、コランダム、酸化亜鉛、酸化セリウム及び酸化マグネシウム等を挙げることができる。これらの研磨剤の平均粒子径は、0.05 μ m～0.8 μ mの範囲であることが好ましく、0.05 μ m～0.3 μ mの範囲であることがより好ましい。また、この研磨剤の添加量

は、磁性粉末100重量部に対して3～20重量部の範囲であることが好ましく、5～10重量部の範囲であることがより好ましい。研磨剤を上記範囲で磁性塗料に添加することにより、磁気記録媒体としては、良好な表面性及び研磨性を有することとなる。

【0047】磁性塗料には、結合剤を架橋硬化させる目的で硬化剤を含有させることが可能である。硬化剤には、ポリイソシアネート等が使用される。ポリイソシアネートとしては、例えばトリレンジイソシアネートと活性水素化合物との付加体等の芳香族ポリイソシアネートや、ヘキサメチレンジイソシアネートと活性水素化合物との付加体等の脂肪族ポリイソシアネート等がある。これらポリイソシアネートの重量平均分子量は、100～3000の範囲であることが好ましい。また、エポキシ基含有の樹脂に対しては、トリアジンジオールやエチレジアミン等のエポキシ樹脂用硬化剤を使用しても良い。

【0048】磁性塗料には、潤滑剤を含有させることが可能である。潤滑剤としては、脂肪酸や脂肪酸エステル等が単独あるいは混合して使用される。脂肪酸は、一塩基酸であっても二塩基酸であってもよく、炭素数は6～30であることが好ましい。また、脂肪酸や脂肪酸エステルとともに、公知の潤滑剤を併用しても良い。併用可能な潤滑剤としては、シリコンオイル、弗化カーボン、脂肪酸アミド及びオレフィンオキサイド等が挙げられる。

【0049】磁性塗料及び非磁性塗料を塗料化する際に用いられる溶剤としては、従来より使用されている公知の溶剤、例えばメチルエチルケトン、トルエン、シクロヘキサノン等が挙げられる。

【0050】磁性塗料及び非磁性塗料の作製時には、混練工程で用いる混練機と、希釈分散工程で用いる希釈分散機等が用いられる。混練工程とは、比較的固形分の高い顔料（非磁性粉末や磁性粉末等）と樹脂等を含む混合物を高せん断で顔料を分散する工程である。希釈分散工程とは、比較的固形分の低い顔料と樹脂等を含む混合物をビーズの衝撃力等で顔料を分散する工程である。混練機及び希釈分散機には、従来から公知の機械が使用可能である。具体的に混練機としては、連続二軸混練機（エクストルーダー）、コニーダー及び加圧ニーダー等が挙げられる。また、希釈分散機としては、縦型サンドミル、横型サンドミル、スパイクミル、パールミル及びダブルシリンドーパールミル等が挙げられる。

【0051】非磁性層2及び磁性層3を形成する際には、非磁性塗料及び磁性塗料を非磁性支持体1上にこの順で塗布する。このとき、非磁性塗料及び磁性塗料を一層ずつ塗布乾燥を行ういわゆるウェット・オン・ドライ方式と、湿潤状態にある非磁性塗料の上に磁性塗料を重ねて塗布するいわゆるウェット・オン・ウェット方式とがある。このうち、ウェット・オン・ウェット方式を用

いることが好ましい。このとき、塗布装置としては主にダイコートをを用いる。

【0052】ダイコートは、非磁性塗料と磁性塗料とがそれぞれ押し出されるように二つのスリットを有するダイヘッドを備える。塗料が塗布される非磁性支持体1は、塗料が押し出されるダイヘッドの先端面に沿って、非磁性塗料用のスリットから磁性塗料用のスリットに向かって走行する。このように走行する非磁性支持体1には、まず、非磁性塗料用のスリットを通過する際に、このスリットから押し出された非磁性塗料が塗布される。そして、磁性塗料用のスリットを通過する際に、このスリットから押し出された磁性塗料が湿潤状態の非磁性塗料上に塗布される。

【0053】また、磁性塗料を非磁性支持体上に塗布することで磁性層を形成する場合には、グラビアコート、押し出しコート、エアードクターコート、リバーロールコート等の、従来より公知の磁性塗料の塗布方法を挙げることができる。

【0054】なお、磁性層3の厚みは、0.5 μ m以下とすることが好ましい。磁性層3の厚みを0.5 μ m以下とすることで、短波長信号を用いた記録媒体として好ましいものとなる。磁性層3の厚みが0.5 μ mよりも厚い場合、所望の電磁変換特性が得られない虞がある。

【0055】上記の方法により、非磁性支持体1上に少なくとも磁性層3を形成し、湿潤状態の塗膜を乾燥させた後、必要に応じてカレンダー処理等の表面平滑化処置を施すことで、長尺シートが得られる。

【0056】そして、長尺シートが所望の形状にスリットまたは打ち抜きされ、例えばテープ媒体の場合には所望の幅にスリットされ、ディスク媒体の場合には円盤状に打ち抜きされることにより、磁気記録媒体が作製される。

【0057】以上のように構成された磁気記録媒体では、磁性層3は、結合剤としてガラス転移温度が80℃以上であり、構造式(1)に示されるポリビニルアセタール樹脂を含有する。従って、磁気記録媒体としては、磁性層3の耐久性が確保されたものとなる。

【0058】また、磁性層3の厚さが0.5 μ m以下で

<磁性塗料組成>

- ・強磁性粉末：金属針状磁性粉末 100重量部
(保磁力H_c：2200 [Oe]、BET法による比表面積：50m²/g、平均長軸長：0.13 μ m、針状比：3、飽和磁化 σ_s ：145emu/g)
- ・結合剤-1： 6重量部
スルホン酸ナトリウム塩基含有塩化ポリビニルアセタール樹脂
(極性基として0.8モル%のスルホン酸金属塩基を含有する重合度300のポリ酢酸ビニルを鹼化してポリビニルアルコールを作製し、次いでアセトアルデヒド及びブチルアルデヒドによってアセタール化を行った。なお、アセタール化度は75モル%、水酸基は18モル%、ガラス転移温度は80℃である。)
- ・結合剤-2：スルホン酸カリウム塩基含有塩化ビニル系樹脂 6重量部
- ・ α -アルミナ 5重量部

あることにより、磁気記録媒体としては、短波長信号を用いた場合に生じる記録時の自己減磁損失や再生時の厚み損失が減少し、電磁変換特性が効果的に改善されたものとなる。

【0059】さらに、磁性層3に含有される磁性粉末の平均長軸長が0.13 μ m以下であることにより、磁気記録媒体としては、電磁変換特性に優れ、高密度記録が可能なものとなる。

【0060】また、磁性粉末として、平均粒径が0.1 μ m以下であり且つ板状比が2以上である六方晶系フェライト粉末を用いることにより、磁気記録媒体としては、高密度記録に最適であり、電磁変換特性に優れたものとなる。

【0061】また、磁性層3は、結合剤として構造式(1)に示されるポリビニルアセタール樹脂の水酸基の一部を、芳香族化合物、例えばフェニルイソシアネート等で変性したポリビニルアセタール樹脂を含有するので、磁気記録媒体としては、磁性層3の耐久性がより向上したものとなる。

【0062】なお、本発明に係る磁気記録媒体は、非磁性支持体上の磁性層が設けられた面とは反対側の面に、磁気記録媒体の走行性の向上や帯電防止及び転写防止等を目的としたバックコート層を設けても良い。また、本発明に係る磁気記録媒体は、非磁性層と非磁性支持体との間に、非磁性層の接着性を強化することを目的とした下塗層を設けたものであっても良い。なお、これらバックコート層や下塗り層の材料として、磁気記録媒体で通常用いられているものがいずれも使用可能である。

【0063】

【実施例】以下、本発明の具体的な実施例及び比較例について説明する。本実施例及び比較例では、以下のようにして円盤状の磁気ディスクを作製し、これらの磁気ディスクに対して特性評価を行った。

【0064】実施例1

下記の組成に準じて、磁性塗料及び非磁性塗料の各成分を秤取り、連続二軸混練機、及びサンドミルを用いて混練分散することで磁性塗料及び非磁性塗料を調整した。

【0065】

- ・ミリスチン酸 1重量部
 - ・ブチルステアレート 1重量部
 - ・溶剤 350重量部
- (メチルエチルケトン：トルエン：シクロヘキサノン (重量比) = 1 : 1 : 1 と
なる組成の混合溶剤)

【0066】

<非磁性塗料組成>

- ・ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 100重量部
- (BET法による比表面積： $52\text{m}^2/\text{g}$ 、長軸径： $0.15\mu\text{m}$ 、針状比：6
5)
- ・結合剤-3：スルホン酸カリウム塩含有塩化ビニル系樹脂 20重量部
 - ・ミリスチン酸 1重量部
 - ・ブチルステアレート 1重量部
 - ・溶剤 350重量部
- (メチルエチルケトン：トルエン：シクロヘキサノン (重量比) = 1 : 1 : 1 な
る組成の混合溶剤)

そして、上述したように調整された磁性塗料及び非磁性塗料のそれぞれに硬化剤としてポリイソシアネート化合物5重量部を添加した後、これら磁性塗料及び非磁性塗料をウェット・オン・ウェット塗布方式によって厚さ5

20

μm のポリエチレンテレフタレートからなる非磁性支持体の表裏主面に重層塗布を行い、後にカレンダー処理を施した。そして、厚さ0.5 μm の磁性層を有する長尺シートが形成された。

【0067】次に、このようにして得られた長尺シート

を、1インチの貫通孔を有する直径3.5インチの円盤状ディスクに打ち抜き、磁気ディスクを作製した。

【0068】実施例2

磁性層の厚みを0.1 μm に変更した以外は、実施例1と同様にして磁気ディスクを作製した。

【0069】実施例3

磁性層の厚みを0.1 μm に変更し、結合剤-1をガラス転移温度が110℃であるポリビニルアセタール樹脂に変更した以外は、実施例1と同様にして磁気ディスクを作製した。なお、ポリビニルアセタール樹脂のアセタール化度は78モル%とした。

【0070】実施例4

結合剤-1をスルホン酸金属塩基を含まないポリビニルアセタール樹脂に変更し、磁性粉末を平均長軸長が0.15 μm であるものに変更した以外は、実施例1と同様にして磁気ディスクを作製した。

【0071】実施例5

結合剤-1をスルホン酸金属塩基を含まないポリビニルアセタール樹脂に変更した以外は、実施例1同様にして磁気ディスクを作製した。

【0072】実施例6

磁性粉末を平均長軸長0.08 μm のものに変更した以外は、実施例1と同様にして磁気ディスクを作製した。

【0073】実施例7

結合剤-1を極性基として3.0モル%のスルホン酸金

30

属塩基を含有するポリビニルアセタール樹脂に変更した以外は、実施例1と同様にして磁気ディスクを作製した。

【0074】実施例8

結合剤-1を、水酸基の一部を芳香族化合物で変性したポリビニルアセタール樹脂、具体的にはスルホン酸ナトリウム塩基含有塩化ポリビニルアセタール樹脂にフェニルイソシアネートを反応させ、水酸基が8モル%、フェニル含有成分が10モル%としたポリビニルアセタール樹脂に変更した以外は、実施例1と同様にして磁気ディスクを作製した。

【0075】比較例1

磁性層の厚みを0.7 μm に変更し、結合剤-1をガラス転移温度が70℃であるポリビニルアセタール樹脂に変更した以外は、実施例1と同様にして磁気ディスクを作製した。なお、ポリビニルアセタール樹脂のアセタール化度は72モル%とした。

【0076】比較例2

結合剤-1をガラス転移温度が70℃であるに変更した以外は、実施例1と同様にして磁気ディスクを作製した。なお、ポリビニルアセタール樹脂のアセタール化度は72モル%とした。

【0077】比較例3

40

結合剤-1をガラス転移温度が120℃であるニトロセルローズ樹脂に変更した以外は、実施例1と同様にして磁気ディスクを作製した。

【0078】以上のように作製された実施例1～7及び比較例1～3に関して、RF出力及びドロップアウト個数を測定し、電磁変換特性及び耐久性を評価した。これらの特性値の測定方法、並びに効果の評価方法を以下に示す。

【0079】<電磁変換特性 (RF出力)>磁気ディスク記録再生装置 (ソニー社製 商品名MPF-42B) を改造して、ディスク回転数を3600rpmとし、磁

50

気ヘッドにギャップ長が0.2 μm の薄膜ヘッドを用いて、実施例及び比較例の磁気ディスクの最外周トラック上を走行させ、その際に磁気ヘッドに生ずる35MHzの出力成分を測定することで電磁変換特性を評価した。測定データは、実施例1で得られた測定値を0dBとしたときの相対値とした。評価の判定として、非常に良好なレベルを◎、良なレベルを○、問題ないレベルを△、不良を×で示した。

【0080】＜耐久性（ドロップアウト個数）＞1分間あたりに検出される-12dB/5 μs の出力低下の回数（ドロップアウト個数）を測定した。評価の判定として、非常に良好なレベルを◎、良好なレベルを○、問題ないレベルを△、不良を×で示した。

【0081】以上の特性評価の結果、実施例及び比較例の磁性層の厚み、ポリビニルアセタール樹脂のガラス転移温度、スルホン酸塩基の極性基量及び磁性粉末の平均長軸長を表1に示す。

【0082】

【表1】

	磁性層厚み (μm)	ガラス転移 温度($^{\circ}\text{C}$)	極性基量 (モル%)	平均長軸長 (μm)	RF出力		ドロップアウト	
					(dB)	評価	(個数)	評価
実施例1	0.5	80	0.8	0.13	0.0	◎	2	◎
実施例2	0.1	80	0.8	0.13	2.0	◎	4	◎
実施例3	0.1	110	0.8	0.13	2.0	◎	1	◎
実施例4	0.5	80	0.0	0.15	-1.0	△	2	◎
実施例5	0.5	80	0.0	0.13	-1.0	△	2	◎
実施例6	0.5	80	0.8	0.08	1.0	◎	2	◎
実施例7	0.5	80	3	0.13	1.0	◎	2	◎
実施例8	0.5	90	0.8	0.13	0.0	◎	1	◎
比較例1	0.7	70	100	0.13	-2.5	×	3	×
比較例2	0.5	70	100	0.13	0.0	×	12	×
比較例3	0.5	120	0.0	0.13	-3.0	×	6	×

【0083】表1から明らかなように、磁性層が結合剤としてガラス転移温度が80 $^{\circ}\text{C}$ 以上であるポリビニルアセタール樹脂を含有する実施例1～8は、優れたRF出力を示し、ドロップアウト個数も少ないことから、電磁変換特性に優れ、耐久性を備えていることがわかったこれに対して、比較例2に示すように、ポリビニルアセタール樹脂のガラス転移温度が80 $^{\circ}\text{C}$ よりも低い場合には、ポリビニルアセタール樹脂の強度が弱く、磁性層の硬さが不十分であるため、所望の耐久性が得られない。

【0084】また、比較例3に示すように、ガラス転移温度が80 $^{\circ}\text{C}$ 以上である結合剤としてポリビニルアセタール樹脂の代わりにニトロセルロース樹脂を用いると、磁性塗料中に含有される微粒子の磁性粉末の分散性を良くすることができず、電磁変換特性を高めることができ

ない。

【0085】さらに、比較例1に示すように、ガラス転移温度が80℃よりも低く且つ磁性層の厚さが0.5μmよりも大きい場合には、記録時の自己減磁損失及び再生時の厚み損失のため、所望の電磁変換特性が得られない。

【0086】また、実施例1及び2から、磁性層の厚さが0.1μmである実施例2は、磁性層の厚さが0.5μmである実施例1と比較すると、電磁変換特性が良好なものであることがわかった。従って、磁性層の厚さを0.5μm以下に薄層化することにより、磁気記録媒体としては、電磁変換特性がより向上したものとなること

がわかった。
【0087】さらに、実施例2及び3から、ガラス転移温度が110℃である実施例3は、ガラス転移温度が80℃である実施例2と比較すると、耐久性に優れることがわかった。従って、ガラス転移温度が高くなるほど、磁気記録媒体としては、耐久性に優れたものとなること

が確認できた。これは、ガラス転移温度が高くなると、ポリビニルアセタール樹脂の強度も上がるためである。
【0088】また、実施例1及び6から、磁性粉末の平均長軸長が0.08μmである実施例6は、磁性粉末の平均長軸長が0.13μmである実施例1と比較すると、電磁変換特性が良好なものであることがわかった。

<磁性塗料組成>

・強磁性鉄微粉末：バリウムフェライト粉末 100重量部
(保磁力Hc：2500 [Oe]、平均粒径：0.1μm、板状比：2、飽和磁化σs：50emu/g)

・結合剤-1： 6重量部
スルホン酸ナトリウム塩基含有塩化ポリビニルアセタール樹脂

(極性基として0.8モル%のスルホン酸金属塩基を含有する重合度300のポリ酢酸ビニルを鹼化してポリビニルアルコールを作製し、次いでアセトアルデヒド及びブチルアルデヒドによってアセタール化を行った。なお、アセタール化度は75モル%、水酸基は18モル%、ガラス転移温度は80℃である。)

・結合剤-2：スルホン酸カリウム塩基含有塩化ビニル系樹脂 6重量部

・α-アルミナ 5重量部

・ミリスチン酸 1重量部

・ブチルステアレート 1重量部

・溶剤 350重量部

(メチルエチルケトン：トルエン：シクロヘキサノン(重量比)=1：1：1となる組成の混合溶剤)

【0093】

<非磁性塗料組成>

・α-Fe₂O₃ 100重量部

(BET法による比表面積：52m²/g、長軸径：0.15μm、針状比：6.5)

・結合剤-3：スルホン酸カリウム塩基含有塩化ビニル系樹脂 20重量部

・ミリスチン酸 1重量部

・ブチルステアレート 1重量部

・溶剤 350重量部

従って、磁性粉末の平均長軸長が0.13μm以下と微少であるほど、磁気記録媒体としては、電磁変換特性が向上したものとなることがわかった。

【0089】さらに、実施例1及び実施例8から、磁性層が含有する結合剤として、水酸基の一部を水酸基と反応しうる官能基を有する芳香族化合物で変性したポリビニルアセタール樹脂を用いた実施例8は、ガラス転移温度がより高い樹脂となるので、実施例1と比較すると、より耐久性に優れたものとなることがわかった。従って、磁性層に含有させる結合剤として、水酸基の一部を水酸基と反応しうる官能基を有する芳香族化合物で変性したポリビニルアセタール樹脂を用いることがより好ましく、この磁性層を有する磁気記録媒体としては、耐久性がより優れたものとなることがわかった。

【0090】次に、磁性粉末として六方晶系フェライト粉末、具体的にはバリウムフェライト粉末を用いた磁気ディスクを実施例及び比較例として作製し、これらの磁気ディスクに対して種々の特性評価を行った。

【0091】実施例9

下記の組成に準じて、磁性塗料及び非磁性塗料の各成分を秤取り、連続二軸混練機、及びサンドミルを用いて混練分散することで磁性塗料、及び非磁性塗料を調整した。

【0092】

(メチルエチルケトン：トルエン：シクロヘキサノン（重量比）＝１：１：１なる組成の混合溶剤)

そして、上述したように調整された磁性塗料及び非磁性塗料のそれぞれに硬化剤としてポリイソシアネート化合物５重量部を添加した後、これら磁性塗料及び非磁性塗料をウェット・オン・ウェット塗布方式によって厚さ５μmのポリエチレンテレフタレートからなる非磁性支持体の表裏主面に重層塗布を行い、後にカレンダー処理を施した。そして、厚さ０．５μmの磁性層を有する長尺シートが形成された。

【００９４】次に、このようにして得られた長尺シートを、１インチの貫通孔を有する直径３．５インチの円盤状ディスクに打ち抜き、磁気ディスクを作製した。

【００９５】実施例１０

磁性層の厚みを０．１μmに変更した以外は、実施例９と同様にして磁気ディスクを作製した。

【００９６】実施例１１

磁性層の厚みを０．１μmに変更し、結合剤－１をガラス転移温度が１１０℃であるポリビニルアセタール樹脂に変更した以外は、実施例９と同様にして磁気ディスクを作製した。

【００９７】実施例１２

結合剤－１をスルホン酸金属塩基を含まないポリビニルアセタール樹脂に変更し、磁性粉末を平均粒子径が０．１１μmであるものに変更した以外は、実施例９と同様にして磁気ディスクを作製した。

【００９８】実施例１３

結合剤－１をスルホン酸金属塩基を含まないポリビニルアセタール樹脂に変更した以外は、実施例９と同様にして磁気ディスクを作製した。

【００９９】実施例１４

バリウムフェライト粉末を平均粒子径が０．０３μmであるものに変更した以外は、実施例９と同様にして磁気ディスクを作製した。

【０１００】実施例１５

結合剤－１を極性基として３．０モル％のスルホン酸金属塩基を含有するポリビニルアセタール樹脂に変更した以外は、実施例９と同様にして磁気ディスクを作製した。

【０１０１】比較例４

磁性層の厚みを０．７μmに変更し、結合剤－１をガラス転移温度が７０℃であるポリビニルアセタール樹脂に変更した以外は、実施例９と同様にして磁気ディスクを作製した。

【０１０２】比較例５

結合剤－１をガラス転移温度が７０℃であるポリビニルアセタール樹脂に変更した以外は、実施例９と同様にして磁気ディスクを作製した。

【０１０３】比較例６

結合剤－１をガラス転移温度が１２０℃であるニトロセ

ルロース樹脂に変更した以外は、実施例９と同様にして磁気ディスクを作製した。

【０１０４】以上のように作製された実施例９～１５及び比較例４～６に関して、電磁変換特性、及びドロップアウト個数を測定した。これらの特性値の測定方法、並びに効果の評価方法は、上述した評価方法と同様である。

【０１０５】以上の特性評価の結果、実施例及び比較例の磁性層の厚み、ポリビニルアセタール樹脂のガラス転移温度、スルホン酸塩基の極性基量及びバリウムフェライト粉末の平均粒径を表２に示す。

【０１０６】

【表２】

	磁性層厚み (μm)	ガラス転移 温度($^{\circ}\text{C}$)	磁性基量 (モル%)	平均粒径 (μm)	RF出力		ドロップアウト	
					(dB)	評価	(個数)	評価
実施例9	0.5	80	0.8	0.10	0.0	○	1	○
実施例10	0.1	80	0.8	0.10	1.5	○	4	△
実施例11	0.1	110	0.8	0.10	1.5	◎	0	◎
実施例12	0.5	80	0.0	0.11	-1.0	△	1	○
実施例13	0.5	80	0.0	0.10	-1.0	△	1	○
実施例14	0.5	80	0.8	0.03	2.0	◎	2	○
実施例15	0.5	80	3	0.10	0.5	○	2	○
比較例4	0.7	70	100	0.10	-2.0	×	2	×
比較例5	0.5	70	100	0.10	0.0	○	13	○
比較例6	0.5	120	0.0	0.10	-4.0	×	5	△

【0107】表2から明らかなように、磁性層が結合剤

としてガラス転移温度が80℃以上であるポリビニルアセタール樹脂を含有する実施例9～15は、上述した実施例1～8と同様に、電磁変換特性に優れ、磁性層の耐久性が確保されたものであることがわかった。

【0108】また、磁性粉末としてバリウムフェライト粉末を使用した実施例9～15は、磁性粉末として金属針状磁性粉末を使用した実施例1～8と同等に、高密度記録に最適な電磁変換特性に優れたものであることがわかった。

- 10 【0109】これに対して、比較例5に示すように、磁性層の厚さは0.5 μm 以下であるが、ポリビニルアセタール樹脂のガラス転移温度が80℃よりも低い場合には、上述した比較例2と同様に、所望の耐久性が得られない。

【0110】また、比較例6に示すように、ガラス転移温度が80℃以上である結合剤として、ポリビニルアセタール樹脂の代わりにニトロセルロース樹脂を用いると、上述した比較例3と同様に、電磁変換特性を高めることができない。

- 20 【0111】さらに、比較例4に示すように、ガラス転移温度が80℃よりも低く、磁性層の厚さが0.5 μm よりも大きい場合には、上述した比較例1と同様に、所望の電磁変換特性が得られない。

【0112】

【発明の効果】以上の説明からも明らかなように、本発明に係る磁気記録媒体では、磁性層は、結合剤としてガラス転移温度が80℃以上のポリビニルアセタール樹脂を含有する。これにより、磁性層は、強度が高く且つ微粒子の磁性粉末が高度に分散したものとなる。従って、この磁性層を有する磁気記録媒体としては、耐久性に優れ、且つ高密度記録に最適な電磁変換特性に優れたものとなる。

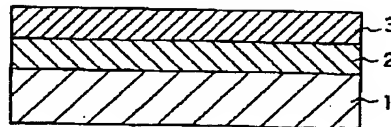
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明を適用した磁気記録媒体の断面図である。

【符号の説明】

1 非磁性支持体、2 非磁性層、3 磁性層

【図1】



1: 非磁性支持体
2: 非磁性層
3: 磁性層